

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP05/000584

International filing date: 19 January 2005 (19.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-012037  
Filing date: 20 January 2004 (20.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

14. 3. 2005

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

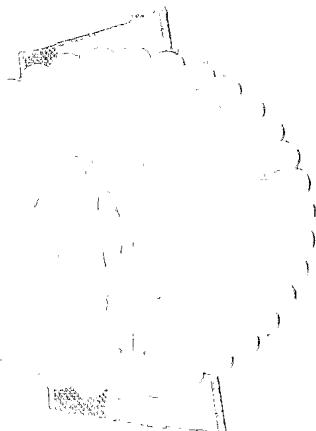
出願年月日 2004年 1月20日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-012037  
Application Number:

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号  
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

JP 2004-012037

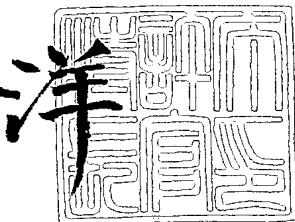
出願人 サントリー株式会社  
Applicant(s): エフアイエス株式会社



2005年 4月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川洋



出証番号 出証特2005-3035313

**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** T104003100  
**【提出日】** 平成16年 1月20日  
**【あて先】** 特許庁長官 殿  
**【国際特許分類】** G01N 1/22  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町若山台1丁目3番1 - 301号室  
 【氏名】 小村 啓  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 大阪府大阪市住之江区加賀屋1丁目7番12号  
 【氏名】 翁長 一夫  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市安田2丁目31番802号  
 【氏名】 杉村 真理子  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 兵庫県三田市学園6丁目12番6号  
 【氏名】 香田 弘史  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 兵庫県神戸市北区泉台2丁目1番4 - 508号  
 【氏名】 飯田 一康  
**【特許出願人】**  
 【識別番号】 000001904  
 【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目1番40号  
 【氏名又は名称】 サントリー株式会社  
**【特許出願人】**  
 【識別番号】 593210961  
 【住所又は居所】 兵庫県伊丹市北園三丁目36番3号  
 【氏名又は名称】 エフアイエス株式会社  
**【代理人】**  
 【識別番号】 100107308  
 【住所又は居所】 大阪府大阪市北区豊崎5丁目8番1号  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 北村 修一郎  
 【電話番号】 06-6374-1221  
 【ファクシミリ番号】 06-6375-1620  
**【手数料の表示】**  
 【予納台帳番号】 049700  
 【納付金額】 21,000円  
**【提出物件の目録】**  
 【物件名】 特許請求の範囲 1  
 【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 図面 1  
 【物件名】 要約書 1  
 【包括委任状番号】 9718545

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項1】**

金属酸化物型ガスセンサのセンサ素子に酸素を供給しながら検出対象ガスを検出するガス検出方法であって、

前記センサ素子に水蒸気を供給しながら検出するガス検出方法。

**【請求項2】**

前記検出対象ガスが、分離カラムにより分離された後の成分ガスである請求項1に記載のガス検出方法。

**【請求項3】**

金属酸化物型ガスセンサと、その金属酸化物型ガスセンサのセンサ素子に酸素を供給する酸素供給手段を備えているガス検出装置であって、

前記センサ素子に水蒸気を供給する水蒸気供給手段が設けられているガス検出装置。

**【請求項4】**

前記酸素供給手段からの酸素が、前記水蒸気供給手段からの水蒸気により加湿されて加湿酸素に生成され、その加湿酸素が前記センサ素子に供給される請求項3に記載のガス検出装置。

**【請求項5】**

前記水蒸気供給手段における水蒸気生成用の水の中に前記酸素供給手段からの酸素が排出される際に発生する気泡により、前記加湿酸素が生成される請求項4に記載のガス検出装置。

**【請求項6】**

前記加湿酸素における酸素の相対湿度が40%以上である請求項4または5に記載のガス検出装置。

**【請求項7】**

前記加湿酸素における酸素の相対湿度が40～80%である請求項6に記載のガス検出装置。

**【請求項8】**

前記加湿酸素が、前記金属酸化物型ガスセンサによるガス検出作動中、単位時間当たりほぼ一定の流量で前記センサ素子に供給される請求項4～7のいずれか1項に記載のガス検出装置。

**【請求項9】**

前記ガス検出装置が、検出対象ガスを複数の成分ガスに分離する分離カラムを備えていて、前記金属酸化物型ガスセンサが、その分離カラムにより分離された後の成分ガスを検出対象とする請求項3～8のいずれか1項に記載のガス検出装置。

**【請求項10】**

前記成分ガスと加湿酸素が、前記センサ素子に対してほぼ同じ方向から各別に供給される請求項9に記載のガス検出装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】ガス検出方法および検出装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属酸化物型ガスセンサのセンサ素子に酸素を供給しながら検出対象ガスを検出するガス検出方法、および、金属酸化物型ガスセンサと、その金属酸化物型ガスセンサのセンサ素子に酸素を供給する酸素供給手段を備えているガス検出装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

このようなガス検出装置としては、例えば、検出対象ガスを複数の成分ガスに分離して分析するガスクロマトグラフィーが知られている。そして、その分析対象となる成分ガスを定量的に検出するセンサとして、金属酸化物型ガスセンサも知られており、この種の金属酸化物型ガスセンサでは、そのガスセンサのセンサ素子を浄化するため、センサ素子に酸素を供給する酸素供給手段が備えられ、酸素供給手段からセンサ素子に酸素を供給しながら成分ガスを検出するように構成されている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

【特許文献1】特開2001-165828

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明者らは、上記特許文献に記載されたような金属酸化物型ガスセンサによるレスポンスの迅速化と感度向上を図るために研究を重ね、かつ、種々の実験を繰り返すことによって完成するに至ったものであり、したがって、本発明の目的は、従来のガス検出方法および検出装置を改良することによって、従来の方法や装置よりもレスポンスが迅速で、感度の良いガス検出方法および検出装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の第1の特徴構成は、金属酸化物型ガスセンサのセンサ素子に酸素を供給しながら検出対象ガスを検出するガス検出方法であって、前記センサ素子に水蒸気を供給しながら検出するところにある。

【0006】

本発明の第1の特徴構成によれば、金属酸化物型ガスセンサのセンサ素子に酸素を供給するのに加えて、さらに、そのセンサ素子に水蒸気を供給しながら検出するので、後述する実験結果から明らかのように、検出対象ガスに対するレスポンスの迅速化が可能となり、その結果、感度も改良され、従来の方法に比べて迅速なレスポンスでの感度の良い検出が可能となった。

【0007】

本発明の第2の特徴構成は、上述したガス検出方法において、前記検出対象ガスが、分離カラムにより分離された後の成分ガスであるところにある。

【0008】

本発明の第2の特徴構成によれば、検出対象ガスが、分離カラムにより分離された後の成分ガスであるから、検出対象ガスが複数の成分ガスを含む場合においても、迅速なレスポンスと良好な感度に基づいて各成分ガスを確実に検出することができる。

【0009】

本発明の第3の特徴構成は、金属酸化物型ガスセンサと、その金属酸化物型ガスセンサのセンサ素子に酸素を供給する酸素供給手段を備えているガス検出装置であって、前記センサ素子に水蒸気を供給する水蒸気供給手段が設けられているところにある。

【0010】

本発明の第3の特徴構成によれば、金属酸化物型ガスセンサのセンサ素子に酸素を供給

する酸素供給手段に加えて、さらに、そのセンサ素子に水蒸気を供給する水蒸気供給手段が設けられているので、後述する実験結果から明らかなように、検出対象ガスに対するレスポンスの迅速化が可能となり、その結果、感度も改良され、従来の装置に比べて迅速なレスポンスでの感度の良い検出が可能となった。

#### 【0011】

本発明の第4の特徴構成は、上述したガス検出装置において、前記酸素供給手段からの酸素が、前記水蒸気供給手段からの水蒸気により加湿されて加湿酸素に生成され、その加湿酸素が前記センサ素子に供給されるところにある。

#### 【0012】

本発明の第4の特徴構成によれば、酸素供給手段からの酸素が、水蒸気供給手段からの水蒸気により加湿されて加湿酸素に生成され、その加湿酸素がセンサ素子に供給されるので、水蒸気濃度を安定良好維持することが容易であり、また、その水蒸気と酸素の供給比率の維持も容易で、検出対象ガスに対する迅速なレスポンスと感度の維持が一層確実となるばかりか、例えば、酸素と水蒸気とを別々の配管系で供給するのに比べて、配管系の簡素化も可能となる。

#### 【0013】

本発明の第5の特徴構成は、上述したガス検出装置において、前記水蒸気供給手段における水蒸気生成用の水の中に前記酸素供給手段からの酸素が排出される際に発生する気泡により、前記加湿酸素が生成されるところにある。

#### 【0014】

本発明の第5の特徴構成によれば、水蒸気供給手段における水蒸気生成用の水の中に酸素供給手段からの酸素が排出される際に発生する気泡により、加湿酸素が生成されるので、非常に簡単で安価な構成により確実に加湿酸素を生成することができ、装置全体の低廉化を図ることができる。

#### 【0015】

本発明の第6の特徴構成は、上述したガス検出装置において、前記加湿酸素における酸素の相対湿度が40%以上であるところにある。

#### 【0016】

本発明の第6の特徴構成によれば、加湿酸素における酸素の相対湿度が40%以上であるから、金属酸化物型ガスセンサのセンサ素子に対して、必要量の酸素と水蒸気が確実に供給されて、所望どおりの迅速なレスポンスと感度を確実に期待することができる。

#### 【0017】

本発明の第7の特徴構成は、上述したガス検出装置において、前記加湿酸素における酸素の相対湿度が40～80%であるところにある。

#### 【0018】

本発明の第7の特徴構成によれば、加湿酸素における酸素の相対湿度が40～80%であるから、金属酸化物型ガスセンサのセンサ素子に対して、必要量の酸素と水蒸気が確実に供給されて、所望どおりの迅速なレスポンスと感度をより一層確実に期待することができる。

#### 【0019】

本発明の第8の特徴構成は、上述したガス検出装置において、前記加湿酸素が、前記金属酸化物型ガスセンサによるガス検出作動中、単位時間当たりほぼ一定の流量で前記センサ素子に供給されるところにある。

#### 【0020】

本発明の第8の特徴構成によれば、加湿酸素が、金属酸化物型ガスセンサによるガス検出作動中、単位時間当たりほぼ一定の流量でセンサ素子に供給されるので、ガス検出作動中、所望どおりの迅速なレスポンスと感度を維持して確実な検出が可能となる。

#### 【0021】

本発明の第9の特徴構成は、上述したガス検出装置が、検出対象ガスを複数の成分ガスに分離する分離カラムを備えていて、前記金属酸化物型ガスセンサが、その分離カラムに

より分離された後の成分ガスを検出対象とするところにある。

#### 【0022】

本発明の第9の特徴構成によれば、ガス検出装置が、検出対象ガスを複数の成分ガスに分離する分離カラムを備えていて、金属酸化物型ガスセンサが、その分離カラムにより分離された後の成分ガスを検出対象とするので、検出対象ガスが複数の成分ガスを含む場合においても、上述した迅速なレスポンスと感度に基づいて各成分ガスを確実に検出することができる。

#### 【0023】

本発明の第10の特徴構成は、上述したガス検出装置において、前記成分ガスと加湿酸素が、前記センサ素子に対してほぼ同じ方向から各別に供給されるところにある。

#### 【0024】

本発明の第10の特徴構成によれば、成分ガスと加湿酸素が、センサ素子に対してほぼ同じ方向から各別に供給されるので、例えば、成分ガスと加湿酸素が異なる方向から各別に供給される場合のように、成分ガスと加湿酸素の混合によって成分ガスが薄められたり分散されることもなく、したがって、センサ素子による成分ガスの検出が一層確実なものとなる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0025】

本発明によるガス検出方法および検出装置の実施の形態を図面に基づいて説明する。

ガス検出装置の一例であるガスクロマトグラフィーGCは、図1に示すように、制御部1、試料注入部2、分離カラム3、検出部4、および、データ処理装置5などを備えている、キャリアガスCGを供給するガスボンベ6も設けられている。

そのガスボンベ6には、例えば、キャリアガスCGとしてHeやN<sub>2</sub>などの不活性ガス(酸素含有量は分圧比で0.1%以下)が充填されていて、ガスクロマトグラフィーGCの制御部1へキャリアガスCGを供給するように構成されている。

##### 【0026】

ガスボンベ6から供給されたキャリアガスCGは、制御部1において流量および圧力が調整されて試料注入部2に到り、他方、検出対象ガスである試料Sの方は、その試料注入部2において気化されてキャリアガス中に注入され、キャリアガス(移動相)CGによって分離カラム3へ搬送される。

キャリアガスCG中の試料Sは、その分離カラム3内を移動する間に、固定相との間で二相間分配や吸脱着などの相互作用を経て複数の成分ガスSGに分離されて、その分離された後の各成分ガスSGが、検出部4において定量的に検出され、その検出結果に基づいて、データ処理装置5がガスクロマトグラムを作成する。

##### 【0027】

検出部4は、図2に示すように、大きく分けて、接続部分7、反応ガス供給部分8、および、センサ部分9により構成され、これら3つの構成部分7, 8, 9は、互いに一体化して構成することもできるが、この実施形態では、互いに別体に形成されて差込みまたはねじ込みによって互いに連結されている。

接続部分7は、長手方向に貫通する孔7aを備え、その貫通孔7a内を挿通するガスクロマトグラフィーGCのキャピラリカラム10が、反応ガス供給部分8の供給室8aを貫通してセンサ部分9のセンサ室9a内に開口されて、分離カラム3からのキャリアガスCGと各成分ガスSGが、センサ部分9のセンサ室9a内へ直接導入されるように構成されている。

##### 【0028】

そのセンサ部分9には、金属酸化物型ガスセンサとしての金属酸化物型半導体式ガスセンサ11が取り付けられ、その半導体式ガスセンサ11のセンサ素子11aが、キャピラリカラム10の開口部に対面する状態でセンサ室9a内に配設されている。

反応ガス供給部分8には、反応ガス導入管12が接続されて、その反応ガス導入管12からの加湿酸素WO、つまり、後に詳しく説明するように、水蒸気により加湿された酸素

ガスが、供給室8aに導入され、その後、キャピラリカラム10の外周に沿ってセンサ素子11a側へ流動し、その結果、キャピラリカラム10からの成分ガスSGと加湿酸素WOが、センサ素子11aに対してほぼ同じ方向から各別に供給されるように構成されている。

#### 【0029】

このようにして、分離カラム3からのキャリアガスCGと各成分ガスSGは、キャピラリカラム10を通ってセンサ素子11aに供給され、加湿酸素WOは、キャピラリカラム10の外側からセンサ素子11aに供給されるので、各成分ガスSGは、加湿酸素WOによって薄められることなく、また、センサ室9a内に広く分散されることもなくセンサ素子11aに供給される。

したがって、金属酸化物型半導体式ガスセンサ11による確実な検出が可能となり、そのためには、キャピラリカラム10の開口部をセンサ素子11aにできるだけ近づけ、両者の間隔を1～5mm程度に設定するのが好ましい。

#### 【0030】

さらに、そのキャピラリカラム10は、円筒状のセンサ室9aの中心線上に位置され、センサ素子11aも同じ中心線上に位置されているので、キャピラリカラム10から出た各成分ガスSGは、センサ素子11aに供給された後、そのセンサ素子11a近くに滞留するようなことはなく、速やかにセンサ素子11aから離間することになり、ガス検出レスポンスの迅速化を図ることができる。

そして、金属酸化物型半導体式ガスセンサ11からの信号、例えば、電気抵抗値や電流値の変化がデータ処理装置5で処理されて、上述したガスクロマトグラムが作成される。

#### 【0031】

加湿酸素WOは、例えば、加湿酸素生成器13によって生成され、その加湿酸素生成器13は、センサ素子11aに酸素を供給する酸素供給手段と、センサ素子11aに気体状態の水、つまり、水蒸気を供給する水蒸気供給手段が合体されて構成されている。

すなわち、酸素供給手段は、酸素または酸素を含む空気を供給する酸素供給管14により構成され、水蒸気供給手段15は、水蒸気生成用の水Wを収納し、かつ、図外のヒータを備えた容器16と、その容器16に連通の水蒸気供給管17により構成されている。そして、酸素供給管14の先端に取り付けられたバブル発生具14aが、水蒸気生成用の水Wの中に挿入されていて、酸素供給管14からの酸素が、バブル発生具14aを介して水中に排出される際に発生する気泡により加湿酸素WOが生成され、その加湿酸素WOが、水蒸気供給管17と反応ガス導入管12を介して供給室8aに導入されるように構成されている。

#### 【0032】

この加湿酸素生成器13において、例えば、酸素の相対湿度が40%以上、好ましくは40～80%の加湿酸素WOが生成され、その加湿酸素WOが、少なくとも金属酸化物型半導体式ガスセンサ11によるガス検出作動中においては、単位時間当たりほぼ一定の流量で金属酸化物型半導体式ガスセンサ11のセンサ素子11aに供給されるように設定されている。

ただし、センサ素子11aに対して、必ずしも加湿酸素WOを供給する必要はなく、例えば、酸素供給管14と水蒸気供給管17を供給室8aに各別に接続して、酸素と水蒸気をセンサ素子11aへ別々に供給するように構成することもできる。

#### 【0033】

本発明による効果を確認するため、実際にガスクロマトグラフィーGCを使用してガス分析実験を行ったので、その実験例と比較例について言及する。

なお、実験例と比較例の分析実験は、いずれも約25℃の室温下、具体的には、20～30℃の温度下で行い、実験例では、加湿酸素WOにおける酸素の相対湿度を40～80%の範囲内に設定した。

実験例と比較例では、試料Sとして、ヘキサン、酢酸イソアミル、2-オクタノン、トリメチルピラジン、リモネン、1-オクタノール、ジブチルスルフィドの7成分をそ

それぞれ約5 ppm含む溶液を作製し、その溶液(1 μL)をスプリット比約1:7の条件下内径0.32mmの分離カラムで分離した。

#### 【0034】

##### [実験例]

実験例では、上述した試料を分析するに際し、キャリアガスCGの流量を約2mL/分に設定し、酸素ガスを加湿して生成した加湿酸素WOの流量を約10mL/分に設定して分析した。

その結果が図3であり、縦軸はセンサ出力(マイクロボルト: μV)を示し、横軸は時間(分)を示す。

#### 【0035】

##### [比較例]

比較例では、上述した試料を分析するに際し、実験例と同様に、キャリアガスCGの流量を約2mL/分に設定した上で、酸素ガスを加湿することなく、その非加湿の酸素ガスの流量を約10mL/分に設定して分析した。

その結果が図4であり、縦軸はセンサ出力(マイクロボルト: μV)、横軸は時間(分)を示し、縦軸と横軸は共に図3と同じスケールに設定してある。

#### 【0036】

これら実験例と比較例において、例えば、5番目のピーク(リモネン)を比較すると、検出開始から検出終了までの時間は、実験例でT1、比較例でT2となり、明らかにT1の方が短時間である。

検出開始から検出終了までの時間が短ければ、それだけレスポンスが迅速であることを意味するのに加えて、例えば、5番目のピークのすぐ後に他の成分ガスのピークがきても確実に検出可能であることを意味し、したがって、この実験例と比較例の結果から、金属酸化物型ガスセンサのセンサ素子に酸素と水蒸気を供給することにより、酸素のみを供給する場合と比較して、レスポンスと感度が大幅に改善されることが確認される。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【0037】

【図1】ガス検出装置の全体を示す構成図

【図2】ガス検出装置の検出部と加湿酸素生成器を示す説明図

【図3】実験例の結果を示すガスクロマトグラフィーの図表

【図4】比較例の結果を示すガスクロマトグラフィーの図表

##### 【符号の説明】

#### 【0038】

3 分離カラム

1 1 金属酸化物型ガスセンサ

1 1 a センサ素子

1 4 酸素供給手段(酸素供給管)

1 5 水蒸気供給手段

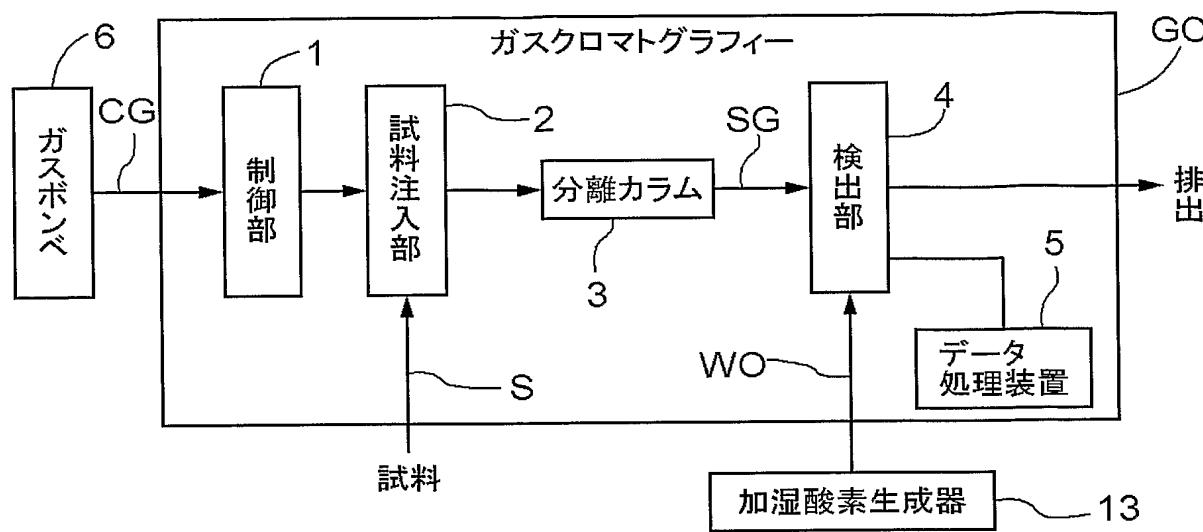
G C ガス検出装置

S G 成分ガス

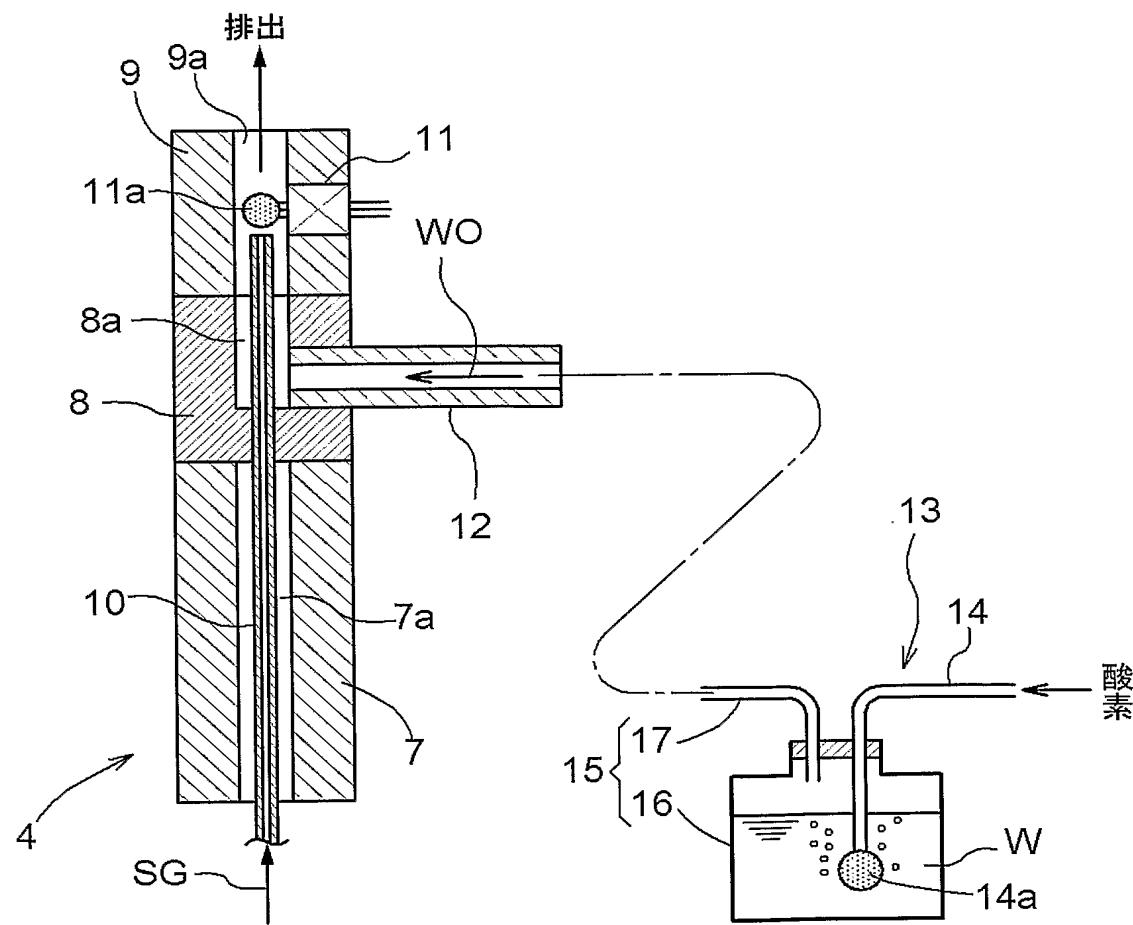
W 水蒸気生成用の水

W O 加湿酸素

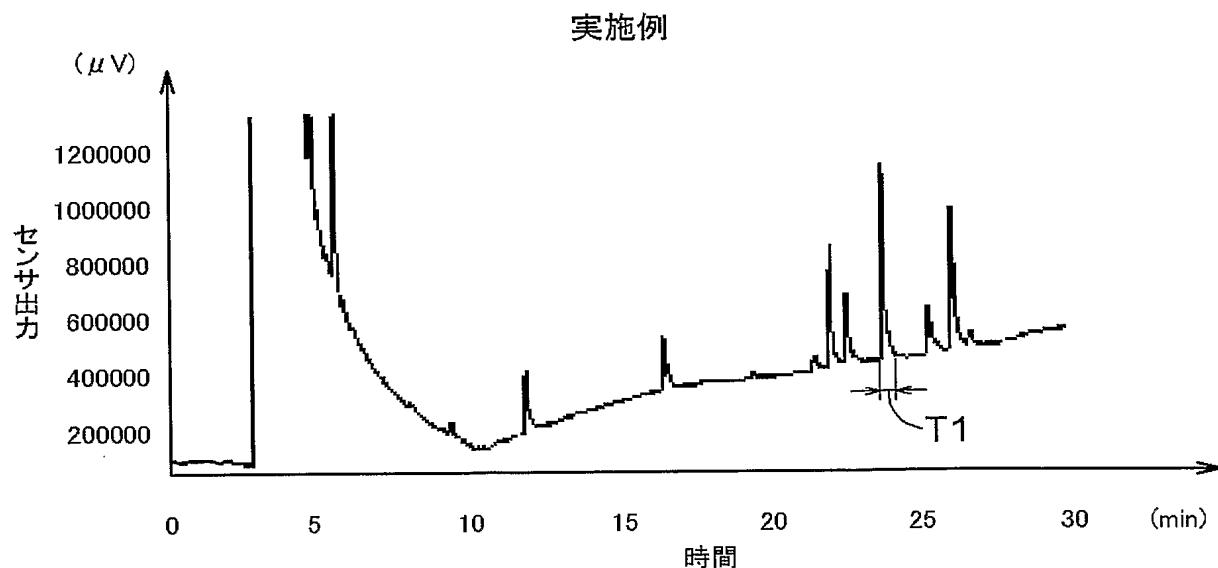
【書類名】 図面  
【図 1】



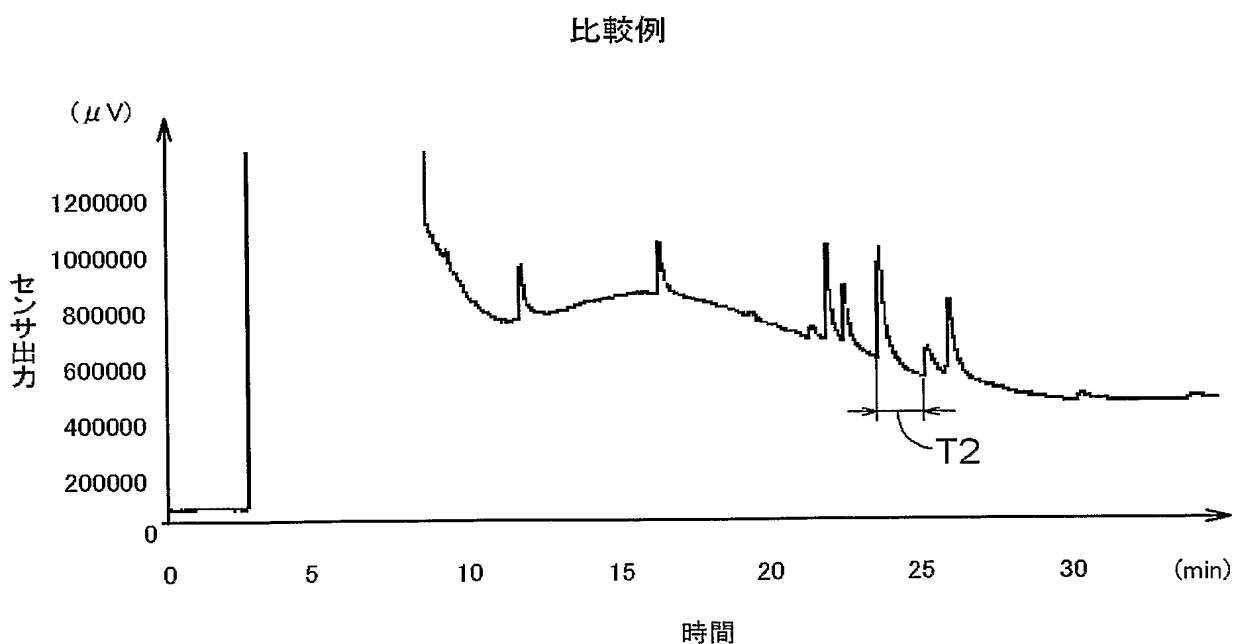
【図 2】



【図3】



【図4】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】従来のガス検出方法および検出装置を改良することによって、従来の方法や装置よりもレスポンスが迅速で、感度の良いガス検出方法および検出装置を提供する。

【解決手段】金属酸化物型ガスセンサ11のセンサ素子11aに酸素を供給しながら検出対象ガスを検出するガス検出方法であって、センサ素子11aに水蒸気を供給しながら検出するガス検出方法、および、金属酸化物型ガスセンサ11と、その金属酸化物型ガスセンサ11のセンサ素子11aに酸素を供給する酸素供給手段14を備えているガス検出装置であって、センサ素子11aに水蒸気を供給する水蒸気供給手段15が設けられているガス検出装置。

【選択図】

図2

特願 2004-012037

出願人履歴情報

識別番号

[000001904]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月13日

新規登録

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目1番40号

サントリー株式会社

特願 2004-012037

## 出願人履歴情報

識別番号 [593210961]

1. 変更年月日 2001年 6月22日

[変更理由] 住所変更

住所 兵庫県伊丹市北園三丁目36番3号  
氏名 エフアイエス株式会社